

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200336
(c) 2003 Thomson Derwent

4/5/5

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008511990

WPI Acc No: 1991-016074/199103

XRAM Acc No: C91-006871

Prepn. of acryloyl gp.-contg. polyester(s), useful as varnish binders -
by reaction of terephthalic, adipic and opt. other dicarboxylic acid with
diol and ethoxylated triol, and- reaction with acrylic acid

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: FISCHER W; MEIXNER J

Number of Countries: 014 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 407826	A	19910116	EP 90112390	A	19900629	199103 B
DE 3922875	A	19910124	DE 3922875	A	19890712	199105
US <u>4983712</u>	A	19910108	US 90549572	A	19900706	199105
CA 2019867	A	19910112				199113
JP 3052914	A	19910307	JP 90177664	A	19900706	199116
EP 407826	B1	19941221	EP 90112390	A	19900629	199504
DE 59008060	G	19950202	DE 508060	A	19900629	199510
			EP 90112390	A	19900629	
ES 2067596	T3	19950401	EP 90112390	A	19900629	199520
JP 2858895	B2	19990217	JP 90177664	A	19900706	199912
CA 2019867	C	20000523	CA 2019867	A	19900626	200039

Priority Applications (No Type Date): DE 3922875 A 19890712; US 90549572 A
19900706

Cited Patents: A3...9133; DE 1795625; DE 3704098; EP 279303; GB 2025996;
NoSR.Pub; US 4163093; GB 20025996

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 407826	A				

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

EP 407826	B1	G	10	C08G-063/676	
-----------	----	---	----	--------------	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE 59008060	G			C08G-063/676	Based on patent EP 407826
-------------	---	--	--	--------------	---------------------------

ES 2067596	T3			C08G-063/676	Based on patent EP 407826
------------	----	--	--	--------------	---------------------------

JP 2858895	B2		5	C08G-063/21	Previous Publ. patent JP 3052914
------------	----	--	---	-------------	----------------------------------

CA 2019867	C	E		C08G-063/127	
------------	---	---	--	--------------	--

Abstract (Basic): EP 407826 A

Acryloyl gp.-contg. polyesters with viscosity 2000-20,000 mPa.s (at
23 deg.C) and acid no. 0-25 (I) are the esterification prods. of (A)
0.7x-0.2x mol. terephthalic acid, (B) 0.3x-0.8x mol. adipic acid, (C)
0-0.3x mol. acid component consisting of other aromatic or satd.
(cyclo)aliphatic dicarboxylic acid(s) of mol.wt. 100-202 and/or
anhydrides thereof, (D) 0.4x-1.5x mols. 2-6C satd. dihydric alcohol(s),
(E) 0.4x-1.1x mols. trihydric satd. ether gp.-contg. alcohol(s) obtd.
by addn. of 3-6 mols. ethylene oxide to 1 mol. satd. trihydric, ether

gp.-free alcohol(s) of mol.wt. 92-134 and (F) 1.0x-2.0x mols. acrylic acid; sum of (A), (B) and (C) = 1.0x, sum of (D) and (E) = at least 1.5x, x = any positive no., and the sum of the OH equivs. of (D) and (E) = at least the sum of the COOH equivs. of (A), (B), (C) and (F).

(I) are produced by reaction of components (A)-(E) in the melt at 180-250 deg.C until the acid no. is below 3, followed by reaction with (F) under azeotropic esterification conditions.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as radiation-curable varnish binders (claimed). (I) have lower viscosity than prior-art polyester-acrylates and therefore require much less diln. with solvent to achieve a working viscosity; they harden rapidly when irradiated to give prods. with the good properties expected from conventional polyester-acrylates. (I) are useful esp. on varnish prodn. lines with casting machines, pref. for coating wood, wood prods. paper, cork and plastics. (6pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: PREPARATION; ACRYLYL; GROUP; CONTAIN; POLYESTER; USEFUL; VARNISH; BIND; REACT; TEREPHTHALIC; ADIPIC; OPTION; DI; CARBOXYLIC; ACID; DI; OL; ETHOXYLATION; TRI; OL; REACT; ACRYLIC; ACID

Derwent Class: A23; A82; G02

International Patent Class (Main): C08G-063/127; C08G-063/21; C08G-063/676

International Patent Class (Additional): C08F-299/04; C08G-063/66;

C08G-063/67; C09D-167/06; C09D-167/07

File Segment: CPI



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 407 826 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 90112390.1

⑤① Int. Cl.⁵: C08G 63/676, C09D 167/07

⑳ Anmeldetag: 29.06.90

③① Priorität: 12.07.89 DE 3922875

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.01.91 Patentblatt 91/03

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: Meixner, Jürgen, Dr.
Josef-Brocke-Dyk 56
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: Fischer, Wolfgang, Dr.
Eschendonk 6
D-4005 Meerbusch 3(DE)

⑤④ Acryloylgruppen enthaltende Polyester, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Lackbindemittel.

⑤⑦ Acryloylgruppen aufweisende Polyester einer Viskosität bei 23 °C von 2.000 bis 20.000 mPa.s und einer Säurezahl von 0 bis 25, ein Verfahren zur ihrer Herstellung durch Umsetzung eines Gemischs aus (i) Terephthalsäure, Adipinsäure und gegebenenfalls einer anderen aromatischen oder gesättigten (cyclo)-aliphatischen Dicarbonsäuren und (ii) einer Diolkomponente bestehend aus mindestens einem zweiwertigen Alkohol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Triolkomponente, bestehend aus mindestens einem Polyethertriol, das durch Anlagerung von 3 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines dreiwertigen, gesättigten Ethergruppen-freien Alkohols des Molekulargewichts 92 bis 134 erhalten worden ist, unter den Bedingungen einer Schmelzkondensation bei 180 bis 250 °C bis eine Säurezahl von kleiner als 3 erreicht ist und anschließende Azeotropveresterung des resultierenden Zwischenprodukts mit Acrylsäure, sowie die Verwendung der Polyester als strahlenhärtbares Lackbindemittel.

EP 0 407 826 A2

ACRYLOYLGRUPPEN ENTHALTENDE POLYESTER, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS LACKBINDEMittel

Die Erfindung betrifft Acryloylgruppen enthaltende Polyester, die durch Strahlenhärtung in vernetzte Produkte überführt werden können, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Lackbinde-

mittel.
Es ist bekannt, daß mindestens zwei Acryloylgruppen tragende Polyester durch Strahlenhärtung (Elektronen-oder UV-Strahlenhärtung) vernetzt werden können. Solche Polyesteracrylate, die, wie beispielsweise in der DE-OS 2 261 612 oder De-OS 2 838 691 beschrieben, als Umsetzungsprodukte von Acrylsäure mit Diolen, Polyolen und Dicarbonsäuren erhalten werden, weisen im allgemeinen eine hochviskose, teils harzartige Konsistenz auf. Um diese Massen in den verarbeitungsfähigen Zustand zu überführen, ist die Mitverwendung großer Mengen von Vinylmonomeren, sogenannter Reaktivverdünner, unerlässlich.

Die Verwendung von Reaktivverdünnern führt jedoch in den meisten Fällen dazu, daß in den applizierbaren Formulierungen das Bindemittel sehr stark verdünnt wird und somit die mittels der Polyesteracrylate bewirkten Lackeigenschaften durch die in den Film mit einpolymerisierten Reaktivverdünner nivelliert werden. Naturgemäß wird dieser Effekt besonders deutlich dann beobachtet, wenn das Bindemittel eine hochviskose Konsistenz aufweist. Ferner weisen viele Vinylmonomere einen intensiven Eigengeruch auf und sind hautreizend.

Dem Fachmann ist es geläufig, (vgl. z.B. DE-OS 3 704 098), daß niederviskose Polyesteracrylate erhalten werden, wenn niedermolekulare Polyester oder Polyether mit Acrylsäure verestert werden.

Den bislang bekannt gewordenen Überzugsmassen auf Basis dieser Ausgangsmaterialien haftet jedoch insbesondere der Nachteil einer vergleichsweise langsamen Aushärtung unter Bestrahlung an.

Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, neue Polyesteracrylate bereitzustellen, die, da niedrigviskos, nur wenig Lösungsmittel zur Einstellung von Verarbeitungviskosität benötigen und die nach der Strahlenhärtung die gewohnten guten Eigenschaften der üblichen Polyesteracrylate aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe mit den nachstehend näher beschriebenen, erfindungsgemäßen Polyesteracrylaten gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind Acryloylgruppen-aufweisende Polyester einer Viskosität bei 23 °C von 2.000 bis 20.000 mPa.s und einer Säurezahl von 0 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Veresterungsprodukt von

- A) 0,7x bis 0,2x Mol Terephthalsäure
- B) 0,3x bis 0,8x Mol Adipinsäure
- C) 0 bis 0,3x Mol einer Säurekomponente, bestehend aus mindestens einer anderen aromatischen oder gesättigten (cyclo)aliphatischen Dicarbonsäure des Molekulargewichts 100 bis 202 und/oder mindestens einem Anhydrid einer derartigen Dicarbonsäure,
- D) 0,4x bis 1,5x Mol einer Diolkomponente, bestehend aus mindestens einem zweiwertigen, gesättigten Alkohol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- E) 0,4x bis 1,1x Mol einer Triolkomponente, bestehend aus mindestens einem dreiwertigen, gesättigten Ethergruppen aufweisenden Alkohol, der durch Anlagerung von 3 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines dreiwertigen, gesättigten, Ethergruppenfreien Alkohols des Molekulargewichts 92 bis 134 erhalten worden ist, und
- F) 1,0x bis 2,0x Mol Acrylsäure darstellen, wobei die Summe aus A), B) und C) 1,0x die Summe aus D) und E) mindestens 1,5x beträgt, x für eine beliebige positive Zahl steht, und die Summe der Hydroxyläquivalente der Komponente D) und E) mindestens der Summe der Carboxyläquivalente der Komponente A), B), C) und F) entspricht.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Acryloylgruppen aufweisenden Polyester, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- A) 0,7x bis 0,2x Mol Terephthalsäure,
- B) 0,3x bis 0,8x Mol Adipinsäure,
- C) 0 bis 0,3x Mol einer Säurekomponente, bestehend aus mindestens einer anderen aromatischen oder gesättigten (cyclo)aliphatischen Dicarbonsäure des Molekulargewichts 100 bis 202 und/oder mindestens einem Anhydrid einer derartigen Dicarbonsäure,
- D) 0,4x bis 1,5x Mol einer Diolkomponente, bestehend aus mindestens einem zweiwertigen, gesättigten Alkohol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- E) 0,4x bis 1,1x Mol einer Triolkomponente, bestehend aus mindestens einem dreiwertigen, gesättigten, Ethergruppen aufweisenden Alkohol, der durch Anlagerung von 3 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines dreiwertigen, gesättigten, Ethergruppen-freien Alkohols des Molekulargewichts 92 bis 134 erhalten

worden ist, unter den Bedingungen einer Schmelzkondensation bei 180 bis 250 ° C miteinander umgesetzt, bis eine Säurezahl von kleiner als 3 erreicht ist, und diese Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester unter den Bedingungen einer Azeotropveresterung mit

- 5 F) 1,0x bis 2,0x Mol Acrylsäure umgesetzt, wobei die Summe aus A), B) und C) 1,0x, die Summe aus D) und E) mindestens 1,5x beträgt, x für eine beliebige positive Zahl steht, und die Summe der Hydroxyläquivalente der Komponenten D) und E) mindestens der Summe der Carboxyläquivalente der Komponenten A), B), C) und F) entspricht.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der neuen Polyesteracrylate als strahlenhärtbare Lackbindemittel.

- 10 Bei der Komponente A) handelt es sich um Terephthalsäure. Bei der Komponente B) handelt es sich um Adipinsäure. Bei der Komponente C) handelt es sich beispielsweise um Säuren wie Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid oder um Gemische derartiger Säuren bzw. Säureanhydride.

- Bei der Komponente D) handelt es sich um eine Diolkomponente, bestehend aus mindestens einem 15 zweiwertigen, gesättigten Alkohol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Typische Beispiele sind Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,2, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,3, Hexandiol-1,6 und Diethylenglykol. Bevorzugt sind Ethylenglykol und Propandiol-1,2.

- Bei der Komponente E) handelt es sich um eine Triolkomponente, bestehend aus mindestens einem dreiwertigen, gesättigten Ethergruppen aufweisenden Alkohol, wie es durch Anlagerung von 3 bis 6 Mol 20 Ethylenoxid an einen gesättigten dreiwertigen, Ethergruppen-freien Alkohol des Molekulargewichtsbereichs 92 bis 134 in an sich bekannter Weise erhalten werden kann. Vorzugsweise handelt es sich bei den Ethergruppen aufweisenden Triolen um, die Ethoxylierungsprodukte von Glycerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan, die unter Einhaltung eines Ethoxylierungsgrades von 3 bis 6 (Ethoxylierungsgrad = Anzahl der Mole Ethylenoxid, die an 1 Mol Triol im Durchschnitt angelagert werden) hergestellt worden 25 sind. Besonders bevorzugt wird als Komponente E) das Anlagerungsprodukt von 3 bis 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Trimethylolpropan (= 1,1,1,-Tris-(hydroxymethyl)-propan) verwendet.

Bei der Komponente F) handelt es sich um Acrylsäure.

- Die genannten Ausgangskomponenten werden in den obenangegebenen Mengen eingesetzt, wobei der Faktor "x" lediglich zum Ausdruck bringen soll, daß die genannten Molmengen (x = 1) bzw. beliebige 30 Bruchteile bzw. Vielfache (x = positive, ganze oder gebrochene, von 1 verschiedene Zahl) zur Anwendung gelangen können.

- Das erfindungsgemäße Verfahren stellt die bevorzugte Methode der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesteracrylate dar. Es besteht in einer Zweistufen-Reaktion, wobei in der ersten Reaktionsstufe die Ausgangskomponente A) - E) unter den Bedingungen einer Schmelzkondensation miteinander umgesetzt 35 werden, bis eine Säurezahl (mg KOH/g Substanz) von kleiner als 3 erreicht ist, wonach sich in der zweiten Reaktionsstufe die Veresterung des zu erhaltenen Hydroxylgruppen aufweisenden Polyesters mit der Acrylsäure anschließt. Zur Durchführung dieser zweiten Reaktionsstufe werden die Reaktionspartner d.h. der Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester aus der ersten Reaktionsstufe und die Acrylsäure in Gegenwart eines Veresterungskatalysators, beispielsweise von Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure in einer 40 Menge von ca. 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionspartner, und in Gegenwart eines oder mehrerer Inhibitoren gegen vorzeitige Polymerisation, wie beispielsweise Hydrochinonmonomethylether, p-Methoxyphenol, 2,4-Di-t.-butylhydrochinon unter Luftsauerstoff in einem inerten Lösungsmittel wie beispielsweise Cyclohexan, Isooktan oder Toluol auf Siedetemperatur solange erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr abscheidet. Das Reaktionswasser wird gleichzeitig durch azeotrope Destillation entfernt. 45 Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung in der zweiten Reaktionsstufe innerhalb des Temperaturbereiches von 70-130 ° C, vorzugsweise 100-120 ° C. Im Anschluß an die Umsetzung wird das mitverwendete Lösungsmittel destillativ, vorzugsweise im Vakuum abgezogen. Gegebenenfalls kann eine Nachbehandlung des Endprodukts zur Erzielung einer geringeren Säurezahl durchgeführt werden, wie z.B. die Reaktion mit Carbodiimiden nach DE-OS 3 514 402 bzw. mit Epoxiden nach DE-OS 3 316 593.

- 50 Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen Polyesteracrylate als Lackmittel können diese ohne Zusatz von copolymerisierbaren Monomeren (reaktive Verdünner) und ohne Zusatz von Lösungsmitteln zur Anwendung gelangen, da es sich bei den erfindungsgemäßen Produkten um vergleichsweise niedrigviskose Substanzen handelt.

- In den Fällen, in denen eine Abmischung mit copolymerisierbaren Monomeren gewünscht ist, ist dies 55 selbstverständlich möglich. Zur Abmischung geeignete copolymerisierbare Monomere sind z.B. C₁-C₄-Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure und/oder Styrol, wobei diese Reaktivverdünner in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Polyester und der Reaktivverdünner, zum Einsatz gelangen können.

Gewünschtenfalls ist es ebenfalls möglich, die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte mit inerten Lösungsmitteln wie Butylacetat, Cyclohexan, Aceton und/oder Toluol abzumischen.

Die Zusätze können etwa 0 bis 70 Gew.-%, bezogen auf Mischung aus erfindungsgemäßen Polyesteracrylaten und zusätzlichen Lösungsmitteln, betragen.

5 Natürlich ist es auch möglich, Mischungen aus zusätzlichen Monomeren und Lösungsmitteln innerhalb der angegebenen Mengenverhältnisse einzusetzen.

Die unter erfindungsgemäßer Verwendung der erfindungsgemäßen Produkte hergestellten Lacke können die an sich bekannten Hilfs- und Zusatzmittel der Lacktechnologie wie z.B. Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Thixotropiermittel, Glättmittel, Mattierungsmittel oder Verlaufmittel in üblichen Mengen enthalten.

10 Die Lacke eignen sich hervorragend zur Verarbeitung auf den herkömmlichen mit Gießmaschinen ausgerüsteten Lackierstraßen. Weiter sind sie durch Walzen und Spritzen applizierbar. Bevorzugte Substrate sind Holz und Holzwerkstoffe, Papier, Kork und Kunststoffe.

Die Härtung erfolgt mit ionisierender, z.B. energiereicher Elektronenstrahlung bzw. in Gegenwart von Photoinitiatoren mit UV-Strahlung.

15 Als Photoinitiator, die den Lacken im Bedarfsfall spätestens vor ihrer Anwendung einverleibt werden, sind die für die Strahlenhärtung hinlänglich bekannten Verbindungen geeignet, wie beispielsweise Benzophenone sowie ganz allgemein aromatische Ketoverbindungen.

Bevorzugte Photoinitiatoren sind Benzoin und seine Derivate, wie beispielsweise in den DE-OS 1 769 168, 1 769 853, 1 769 854, 1 807 297, 1 807 301, 1 919 678 und der DE-AS 1 694 143 beschrieben, ferner 20 Benzilketale wie z.B. Benzildimethylketale und Hydroxyalkylphenone wie z.B. 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on.

In den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewichte.

25

Beispiele

In den nachfolgend tabellarisch zusammengefaßten, erfindungsgemäßen Herstellungsbeispielen 1 bis 3 sowie Vergleichsbeispielen 4 bis 8, werden jeweils zunächst in der ersten Stufe die Ausgangskomponenten 30 A), B), C) D) und E) unter Stickstoff auf 200 bis 250 °C in Abwesenheit von sonstigen Zusatzstoffen erhitzt bis eine Säurezahl kleiner 3 erreicht ist.

Die Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgte jeweils in 70 %iger Lösung in Toluol in Gegenwart von 1,5 % p-Toluolsulfonsäure als Katalysator und von 0,1 % p-Methoxyphenol sowie 0,1 % 3,4-Di-t-butylhydrochinon als Inhibitoren, stets bezogen auf die Summe der 35 Komponenten A) bis F). Nach Zugabe der Komponente F) sowie Katalysator und Inhibitoren und Toluol wird das Gemisch unter Durchleiten von Luft solange auf 100-120 °C unter fortlaufender Entfernung des entstehenden Wassers durch azeotrope Destillation erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Abkühlen wird bei 50-90 °C das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert.

Um den Einfluß der richtigen Auswahl der Art und Menge der eingesetzten Ausgangsmaterialien zu 40 zeigen, wurde beispielsweise Beispiel 2 mit folgenden Änderungen wiederholt:

Vergleichsbeispiel 4 enthält Phthalsäure anstelle von Terephthalsäure, Vergleichsbeispiel 5 enthält Phthalsäure anstelle von Adipinsäure, Vergleichsbeispiel 6 enthält propoxyliertes anstelle von ethoxyliertem Trimethylolpropan, Vergleichsbeispiel 7 enthält eine zu niedrige, Vergleichsbeispiel 8 eine zu hohe Menge an Terephthalsäure.

45 Die Ausgangsmaterialien werden in nachstehender Tabelle 1, die Eigenschaften der entstehenden Polyester in Tabelle 2 zusammengefaßt.

50

55

Tabelle 1

Ausgangsmaterialien (Mengenangaben in Mol)	erfindungsgemäße Beispiele			Vergleichsbeispiele				
	1	2	3	4	5	6	7	8
A) Terephthalsäure	0,2	0,4	0,6		0,4	0,4	0,1	0,8
B) Adipinsäure	0,8	0,6	0,4	0,6		0,6	0,9	0,2
C) Phthalsäureanhydrid				0,4	0,6			
D) Ethylenglykol	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
E) ethoxyliertes Trimethylolpropan (Ethox.grad: 4)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5
propoxyliertes Trimethylolpropan (Propoxylierungsgrad: 3)						0,5		
F) Acrylsäure	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

Verwendungsbeispiele 1 bis 3 (erfindungsgemäß) und 4 bis 8 (Vergleichsbeispiele)

Vergleichsbeispiel 5 und 8 besitzen zu hohe Viskositäten und werden deshalb nicht eingesetzt.

Die Produkte der restlichen Beispiele werden mit 5 % 1-Phenyl-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on versetzt. Nach Auftragen der Lackfilme auf furnierte Spanplatten (12 µm Auftragsstärke) werden die Platten unter einem Hanoviasstrahler (80 W/cm, 10 cm Abstand) durchbewegt.

Der in Tabelle 2 für die Reaktivität angegebene Wert gibt diejenige Bandgeschwindigkeit an, bei der ein kratzfester Überzug erzielt wurde.

Tabelle 2

Eigenschaften des Polyesters	erfindungsgemäße Beispiele			Vergleichsbeispiele				
	1	2	3	4	5	6	7	8
Säurezahl (mg KOH/g Substanz)	22	10	15	14	20	15	14	15
Viskosität (mPA.s bei 23 °C)	3700	6000	9500	3800	45000	5200	2100	28100
Reaktivität (m/min)	60	60	60	30	-	20	40	-

Ansprüche

1. Acryloylgruppen aufweisende Polyester einer Viskosität bei 23 °C von 2.000 bis 20.000 mPa.s und einer Säurezahl von 0 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Veresterungsprodukt von

A) 0,7x bis 0,2x Mol Terephthalsäure

B) 0,3x bis 0,8x Mol Adipinsäure

C) 0 bis 0,3x Mol einer Säurekomponente, bestehend aus mindestens einer anderen aromatischen oder gesättigten (cyclo)aliphatischen Dicarbonsäure des Molekulargewichts 100 bis 202 und/oder mindestens einem Anhydrid einer derartigen Dicarbonsäure,

D) 0,4x bis 1,5x Mol einer Diolkomponente, bestehend aus mindestens einem zweiwertigen, gesättigten Alkohol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

E) 0,4x bis 1,1x Mol einer Triolkomponente, bestehend aus mindestens einem dreiwertigen, gesättigten, Ethergruppen aufweisenden Alkohol, der durch Anlagerung von 3 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines dreiwertigen, gesättigten, Ethergruppen-freien Alkohols des Molekulargewichts 92 bis 134 erhalten worden ist, und

F) 1,0x bis 2,0x Mol Acrylsäure

darstellen, wobei die Summe aus A), B) und C) $1,0x$ die Summe aus D) und E) mindestens $1,5x$ beträgt, x für eine beliebige positive Zahl steht, und die Summe der Hydroxyläquivalente der Komponente D) und E) mindestens der Summe der Carboxyläquivalente der Komponente A), B), C) und F) entspricht.

2. Verfahren zur Herstellung von Acryloylgruppen aufweisenden Polyester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

A) $0,7x$ bis $0,2x$ Mol Terephthalsäure,

B) $0,3x$ bis $0,8x$ Mol Adipinsäure,

C) 0 bis $0,3x$ Mol einer Säurekomponente, bestehend aus mindestens einer anderen aromatischen oder gesättigten (cyclo)aliphatischen Dicarbonsäure des Molekulargewichts 100 bis 202 und/oder mindestens einem Anhydrid einer derartigen Dicarbonsäure,

D) $0,4x$ bis $1,5x$ Mol einer Diolkomponente, bestehend aus mindestens einem zweiwertigen, gesättigten Alkohol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

E) $0,4x$ bis $1,1x$ Mol einer Triolkomponente, bestehend aus mindestens einem dreiwertigen, gesättigten, Ethergruppen aufweisenden Alkohol, der durch Anlagerung von 3 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines dreiwertigen, gesättigten, Ethergruppen-freien Alkohols des Molekulargewichts 92 bis 134 erhalten worden ist,

unter den Bedingungen einer Schmelzkondensation bei 180 bis 250°C miteinander umgesetzt, bis eine Säurezahl von kleiner als 3 erreicht ist, und diese Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester unter den Bedingungen einer Azeotropveresterung mit

F) $1,0x$ bis $2,0x$ Mol Acrylsäure

umsetzt, wobei die Summe aus A), B) und C) $1,0x$, die Summe aus D) und E) mindestens $1,5x$ beträgt, x für eine beliebige positive Zahl steht, und die Summe der Hydroxyläquivalente der Komponenten D) und E) mindestens der Summe der Carboxyläquivalente der Komponenten A), B), C) und F) entspricht.

3. Verwendung der Polyester gemäß Anspruch 1 als strahlenhärtpolymere Lackbindemittel.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 407 826 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90112390.1

(51) Int. Cl.⁵: C08G 63/676, C09D 167/07

(22) Anmeldetag: 29.06.90

(30) Priorität: 12.07.89 DE 3922875

(71) Anmelder: BAYER AG

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.01.91 Patentblatt 91/03

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Meixner, Jürgen, Dr.
Josef-Brocke-Dyk 56
W-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: Fischer, Wolfgang, Dr.
Eschendonk 6
W-4005 Meerbusch 3(DE)

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 14.08.91 Patentblatt 91/33

(54) Acryloylgruppen enthaltende Polyester, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Lackbindemittel.

(57) Acryloylgruppen aufweisende Polyester einer Viskosität bei 23 °C von 2.000 bis 20.000 mPa.s und einer Säurezahl von 0 bis 25, ein Verfahren zur ihrer Herstellung durch Umsetzung eines Gemischs aus (i) Terephthalsäure, Adipinsäure und gegebenenfalls einer anderen aromatischen oder gesättigten (cyclo)-aliphatischen Dicarbonsäuren und (ii) einer Diolkomponente bestehend aus mindestens einem zweiwertigen Alkohol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Triolkomponente, bestehend aus mindestens einem Polyethertriol, das durch Anlagerung von 3 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines dreiwertigen, gesättigten Ethergruppen-freien Alkohols des Molekulargewichts 92 bis 134 erhalten worden ist, unter den Bedingungen einer Schmelzkondensation bei 180 bis 250 °C bis eine Säurezahl von kleiner als 3 erreicht ist und anschließende Azeotropveresterung des resultierenden Zwischenprodukts mit Acrylsäure, sowie die Verwendung der Polyester als strahlenhärteres Lackbindemittel.

EP 0 407 826 A3



Eur päisches
Pat ntamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 2390

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 279 303 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1-3, 5-6 & DE-A-3704098 (Kat. D) * - - -	1-3	C 08 G 63/676 C 09 D 167/07
A	GB-A-2 025 996 (UCB) & DE-A-2838691 (Kat. D) - - -	1-3	
A	US-A-4 163 093 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) * Spalte 1, Zeilen 47 - 68 ** Spalte 2, Zeilen 42 - 62 @ Spalte 3, Zeilen 1 - 68; Ansprüche 1-2 * - - -	1-3	
A	DE-A-1 795 625 (CHEMISCHE WERKE ALBERT) * Anspruch 1 ** Seiten 5 - 6 ** Beispiel 1-2 * - - - - -	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 08 G C 09 D
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14 Juni 91	Prüfer MIAO K.Y-P.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</div> <div>D : In der Anmeldung angeführtes Dokument</div> <div>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</div> <div>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</div> <div>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</div> <div>A : technologischer Hintergrund</div> <div>O : mchtschriftliche Offenbarung</div> <div>P : Zwischenliteratur</div> <div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div>			